

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ТОНКИХ ПЛЁНОК ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА YSZ

Калинина Е.Г.

Руководитель -чл. корр. РАН, д.т.н. Котов Ю.А.
Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург
kalinina@iep.uran.ru

В последние годы во всем мире ведутся интенсивные исследования по созданию энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ). В первую очередь это обусловлено известными преимуществами электрохимических генераторов (ЭХГ) над традиционными источниками электроэнергии. Важнейшими среди этих преимуществ являются высокий КПД превращения химической энергии топлива в электроэнергию, низкий уровень вредных выбросов, бесшумность в работе, модульность конструкции. Анализ имеющихся данных показывает, что одним из перспективных путей получения приемлемых по стоимости и эксплуатационным характеристикам электрохимических генераторов на основе твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является использование тонких (≤ 10 мкм) газоплотных слоёв твёрдых электролитов, нанесённых на электроды. Для получения тонких керамических покрытий привлекательно выглядит метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который интенсивно исследуется, начиная с 1992 года. Технология ЭФО включает приготовление устойчивой суспензии дисперсного керамического материала в жидкости и его нанесения на покрываемую поверхность действием постоянного электрического поля напряженностью 10 – 200 В/см. Метод достаточно прост в аппаратном оформлении, практически индифферентен к форме покрываемой поверхности, имеет высокую производительность и хорошо адаптируется к массовому производству.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса ЭФО применительно к технологии получения тонких газоплотных плёнок твердого электролита YSZ из нанопорошков на поверхности пористых LSM катодов.

Целью настоящего исследования являлось:

1. Установление основных физико-химических закономерностей, определяющих агрегативную устойчивость и дисперсность суспензий YSZ, используемых в методе ЭФО;
2. Отработка технологических параметров электрофоретического осаждения наночастиц YSZ и формирования тонких пленок YSZ;
3. Исследование процессов адсорбции и адгезии полимерных модификаторов к поверхности YSZ и их влияние на процесс ЭФО,
4. Изучение процесса сушки и спекания покрытий.

Методом испарения - конденсации при нагреве мишени излучением импульсного CO₂ – лазера был получен нанопорошок ZrO₂, стабилизированный

9.8 мол. % Y_2O_3 (YSZ). Удельная поверхность порошка YSZ была определена объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000 и составила $54.6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Было установлено, что наиболее оптимальной средой для проведения электрофоретического формирования пленок YSZ на поверхности сложнооксидного пористого катода LSM является смесь изопропанола и ацетилацетона. Методом динамического рассеяния света была исследована дисперсность нанопорошка в данной среде и показано, что даже в стабильных суспензиях наблюдается агрегация наночастиц YSZ.

Показано, что основной проблемой нанесения нанопорошка YSZ методом электрофореза как на металлическую, так и на пористую твердооксидную поверхность является растрескивание покрытия при его сушке. Показано, что при любом режиме сушки в отсутствие связующего существует физически обусловленный верхний предел толщины покрытия, превышение которого неизбежно приводит к появлению на нем сетки трещин. Для наночастиц YSZ со средним геометрическим размером 10 нм этот предел составляет около 5 мкм, что соответствует слою приблизительно из 500 частиц по толщине покрытия.

Проведенные исследования стабилизации суспензий YSZ в присутствии полимерных модификаторов показали, что полимерные модификаторы адсорбируются на поверхности наночастиц YSZ как в суспензии, так и в сухом покрытии. Было показано, что процесс ЭФО в присутствии полимерного модификатора протекает также как и в его отсутствие. Отличия возникают в процессе сушки покрытия. В присутствии связующего удается получать без трещин неспеченные покрытия из нанопорошка YSZ толщиной 20 мкм и более, что в 4 раза превышает достижимую толщину покрытия без связующего и является следствием связывания наночастиц полимером в пленке.

Важным вопросом, определяющим дальнейшее спекание слоя YSZ, является плотность полученного покрытия. Показано, что плотность неспеченного покрытия в присутствии связующих составила 48 – 60 %, что обеспечивает возможность его последующего спекания в плотную керамику.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-96103).

Литература

[1] А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Ю.А. Котов, А.М. Мурзакаев, О.Р. Тимошенкова. Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности.// Ж. Российские нанотехнологии. Т.1. №1-2, 2006, С.162-169.

[2] А. П. Сафронов, Т. В. Терзиян, Е. Г. Калинина, А. С. Галяутдинова, И. С. Пузырев, Ю. Г. Ятлук. Адсорбция и адгезия полимеров к поверхности наночастиц YSZ в жидкой среде и композитной пленке.// Российские нанотехнологии. 2007, Т.2, №9-10, С.81-89.